

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340450

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

(21)Application number : 11-147001

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 26.05.1999

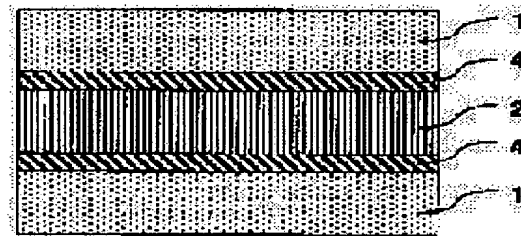
(72)Inventor : IWASAKI KENICHI

(54) LAMINATED CERAMIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a laminated ceramic capacitor whose moisture resistant load characteristics are made excellent for preventing the generation of any crack or delamination, and a method for manufacturing this.

SOLUTION: This laminated ceramic capacitor is provided with an inner electrode layer 2 containing nickel between dielectric layers 1 and 1 with reduction resistance in at least two layers, and the inner electrode layer 2 contains 0.05-1 wt.% magnesium, and metallic oxide layers 4 containing 0.05-0.2 μm thick nickel and magnesium are formed on boundary faces between the inner electrode layer 2 and the dielectric layers 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-340450

(P 2000-340450A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト' (参考)
H 0 1 G 4/12	3 5 2	H 0 1 G 4/12	5E001
	3 6 4		3 6 4

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-147001

(22) 出願日 平成11年5月26日 (1999.5.26)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 岩崎 健一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC04 AC09 AE00 AE02

AE03 AE04 AF06 AH01 AH05

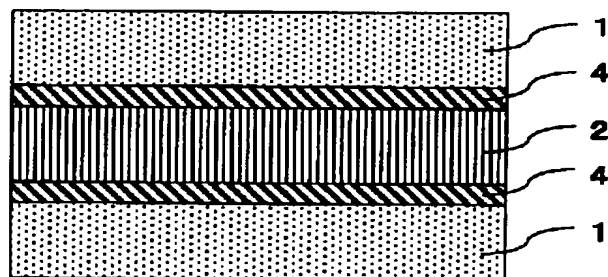
AH09 AJ01

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クラックやデラミネーションの発生を防止することができ、かつ耐湿負荷特性に優れた積層セラミックコンデンサおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも2層以上の耐還元性を有する誘電体層1、1間にニッケルを含有する内部電極層2を有し、内部電極層2が0.05~1重量%のマグネシウムを含有し、内部電極層2の誘電体層1との界面に0.05~0.2μm厚みのニッケルおよびマグネシウムを含有する金属酸化物層4を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも 2 層以上の耐還元性を有する誘電体層間にニッケルを含有する内部電極層を配設してなる積層セラミックコンデンサであって、前記内部電極層が 0.05～1 重量%のマグネシウムを含有するとともに、前記内部電極層の前記誘電体層との界面に 0.05～0.2 μm 厚みのニッケルおよびマグネシウムを含有する金属酸化層が存在することを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項 2】前記ニッケルおよびマグネシウムを含有する金属酸化層が MgNiO_2 であることを特徴とする請求項 1 記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 3】ニッケル粒子表面に金属換算で 0.05～1 重量%の酸化マグネシウムを被覆してなる金属粉末を含有する導電性ペーストを調製する工程と、耐還元性を有する誘電体材料からなる誘電体シートの表面に前記導電性ペーストを塗布する工程と、該誘電体シートを複数枚積層する工程と、該積層体を還元雰囲気中で焼成する工程と、焼結体の両端面に外部電極層を形成する工程とを具備することを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項 4】前記酸化マグネシウムの被覆厚みが 10～100 nm であることを特徴とする請求項 3 記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層セラミックコンデンサおよびその製造方法に関するもので、特に積層セラミックコンデンサの内部電極層の改良に関するものである。

【0002】

【従来技術】一般に、積層セラミックコンデンサは、誘電体層と内部電極層とが交互に積層され、各内部電極層が誘電体層によって各々挟持され、さらに該積層体の両端部に形成される外部電極層と各々の内部電極層とが電気的に接続された構造からなる。

【0003】近年、各種電子部品に対しては、軽小型化の要求がより厳しくなり、コンデンサにあっては、より小型、大容量化を実現するために比誘電率の高い誘電体材料を用いること、誘電体層および内部電極層の厚みを薄くしてさらに多層化を進めること等が行われている。

【0004】また、内部電極層については、従来から、抵抗率が低く、かつ誘電体層との同時焼成が可能な Ag、Pd 等の貴金属を主成分とする内部電極層が用いられているが、積層数の増加にともなって電極形成コストが著しく上昇してしまうため、ニッケル等の安価な卑金属を主成分とする内部電極層を有する積層コンデンサが実用化されている。

【0005】ニッケルなどを内部電極層として使用する

場合、ニッケルは一般に低い平衡酸素分圧を有するため、大気中、高温にて焼成すると酸化物が形成され、導電性が低下するという問題がある。したがって焼成は卑金属が酸化されない非酸化性雰囲気で行わなければならない。

【0006】一般に、このようなニッケルを内部電極層とする積層セラミックコンデンサの製造方法は、表面に内部電極層用の導電性ペーストが塗布された複数の非還元性の誘電体シートを複数枚交互に積層し、非酸化性雰囲気中で焼結した後、焼結体の両端面に外部電極層を形成することにより作製されている。このような製造方法において、用いられる内部電極層ペーストや誘電体材料は焼成工程に於ける熱収縮挙動の近いものを選択する必要がある、さもなくばクラックやデラミネーションが発生するという問題があった。

【0007】そこで、例えば、特開平 6-290985 号公報では、ニッケル粉末にマグネシウム粉末を添加混合したペーストを用いることによって、焼結温度を高め誘電体層と内部電極層との熱収縮差を小さくしクラックを低減できることが提案されている。また、特開平 10-172860 号公報では、内部電極層としてニッケル粉末にバリウム、マグネシウムおよび珪素の酸化物からなるガラス粉末を添加したペーストを用いることによって誘電体との熱収縮差を小さくできるとともに、耐湿負荷特性が向上することが提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 6-290985 号公報のペーストでは、クラックやデラミネーションの発生は抑制できるものの耐湿負荷特性を改善するには不十分であり、また、特開平 10-172860 号公報のペーストでは絶縁体である $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_{10}$ 粉末が内部電極層中に点在してしまい内部電極層の抵抗値が増大する恐れがあるために、内部電極層を薄層化することが難しかった。また、内部電極層内にガラスを添加すると、コンデンサの誘電特性が劣化するという問題があった。

【0009】本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、クラックやデラミネーションの発生を防止するとともに耐湿負荷特性を改善でき、かつ内部電極層を薄層化することができる積層セラミックコンデンサおよびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に対して検討を重ねた結果、内部電極層を形成するための導電性ペーストとして表面に酸化マグネシウムを被覆したニッケル粉末を用いることにより、内部電極層の焼成開始温度を高めることができ、誘電体層と内部電極層との熱収縮差を小さくできるとともに、マグネシウムが容易に拡散でき内部電極層の誘電体層との界面にニッケルおよびマグネシウムを含有する金属酸化層を形成す

ることによって、コンデンサの耐湿負荷特性を向上させることができ、かつマグネシウムが内部電極層の端部に拡散、移動することから内部電極層の厚みを薄くできることを知見した。

【0011】すなわち、本発明の積層セラミックコンデンサは、少なくとも2層以上の耐還元性を有する誘電体層間にニッケルを含有する内部電極層を配設し、該内部電極層が0.05～1重量%のマグネシウムを含有するとともに、該内部電極層の前記誘電体層との界面に0.05～0.2 μm 厚みのニッケルおよびマグネシウムを含有する金属酸化物層が存在することを特徴とするものである。

【0012】なお、前記ニッケルおよびマグネシウムを含有する金属酸化物が MgNiO_2 であることが望ましい。

【0013】また、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、ニッケル粒子表面に金属換算で0.05～1重量%の酸化マグネシウムを被覆してなる金属粉末を含有する導電性ペーストを調製する工程と、耐還元性を有する誘電体材料からなる誘電体シートの表面に前記導電性ペーストを塗布する工程と、該誘電体シートを複数枚積層する工程と、該積層体を還元雰囲気中で焼成する工程と、焼結体の両端面に外部電極層を形成する工程とを具備することを特徴とするものである。

【0014】なお、前記酸化マグネシウムの被覆厚みは10～100 nmであることが望ましい。

【0015】

【作用】本発明によれば、内部電極層を形成する導電性ペーストの主たる金属粉末として、ニッケル粒子表面を酸化マグネシウムで被覆した金属粉末を用いることにより、ニッケル粒子同士が直接接触することがなく、また、ニッケルとマグネシウムとの反応によりニッケル粒子間の焼結開始温度を高めることができる。

【0016】また、ペースト中のマグネシウムの分散性が高いことから容易に内部電極層端部に拡散、移動することができ、誘電体層との界面に特定の厚みのニッケルとマグネシウムとを含有する金属酸化物層を形成することができる。この複合酸化物層により内部電極層内部への水分の浸入を防止することができ、耐湿負荷特性を改善できるとともに、焼成後のコンデンサを再酸化するような場合においても内部電極層が酸化されにくく内部電極層の抵抗値が増大することがない。

【0017】さらに、マグネシウムが内部電極層の表面側に移動することから、内部電極層の実質的な厚みを薄くすることができ、内部電極層を薄層化することができる。なお、前記ニッケルとマグネシウムとを含有する金属酸化物層は誘電体層の絶縁抵抗を高める働きをなす。

【0018】

【発明の実施の形態】図1に、本発明の積層セラミックコンデンサの概略斜視図を示す。図1によれば、誘電体

層1と内部電極層2が交互に積層され、該積層体の左右の両端面には外部電極層3が形成されている。そして、内部電極層2は、各々1層おきに左右の外部電極層3と電氣的に接続された構造になっている。

【0019】本発明によれば、図2の要部拡大図に示されるとおり、内部電極層2の誘電体層1との界面に、焼成により内部電極層を構成するニッケル粒子中の酸化マグネシウムが内部電極層の端部側へ拡散、移動することにより形成されたニッケルとマグネシウムとを含有する金属酸化物層4が存在することが大きな特徴である。

【0020】この金属酸化物層4としては、具体的には、 MgNiO_2 、 $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}$ 、 $\text{Mg}_4\text{NiO}(\text{OH})_9$ 等が挙げられるが、化学的安定性の点で MgNiO_2 であることが望ましい。

【0021】この金属酸化物層4の存在により、内部電極層内部への水分の浸入を防止することができ、耐湿負荷特性を改善することができるとともに、焼成後の積層セラミックコンデンサを再酸化処理するような場合においても内部電極層が酸化されにくいために、内部電極層の抵抗率が増大することがない。

【0022】また、この複合酸化物層4の厚みは、0.05～0.2 μm であることが重要である。すなわち、複合酸化物層4の厚みが0.05 μm よりも薄いと水分の浸入を防止することができず、耐湿負荷特性を改善する効果が低く、また内部電極層の酸化を防止する効果が不十分であり、逆に、酸化層4の厚みが0.2 μm よりも厚いと内部電極層の抵抗値が高くなるとともに内部電極層を薄層化することができない。特に、耐湿負荷特性および耐酸化性を向上させ、内部電極層を薄層化する観点から、複合酸化物層4の厚みは0.1～0.15 μm が望ましい。

【0023】これらのニッケル粒子の形状には、球状、フレーク状、突起状あるいは不定形があり、特に限定するものでないが、内部電極層の充填性を高める点で球状であることが望ましい。ニッケル粒子の平均粒径は、内部電極層の薄層化と厚みバラツキを低減するという理由から、比表面積径として求めた値(BET値)で0.05～0.8 μm であることが望ましい。

【0024】また、内部電極層の内部に微量残存するマグネシウムはニッケルと合金化したり、 $\text{Mg}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ (0.1 $\leq x \leq 1$)の複合酸化物または MgO の形態で存在する。

【0025】次に、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。まず、耐還元性を有する誘電体材料からなる誘電体粉末を用いて、引き上げ法、ドクターブレード法、リバーシロールコータ法、グラビアコータ法、スクリーン印刷法、グラビア印刷等の周知の成形法により誘電体シートを作製する。

【0026】耐還元性を有する誘電体材料としては、具体的には、 BaTiO_3 - CaZrO_3 - MnO - Y_2

O₂等が使用可能である。また、この誘電体シートの厚みは、小型、大容量化という理由から0.5～50 μmであることが望ましい。

【0027】一方、導電性ペーストの作製方法については、まず、ニッケル粒子を非酸化性雰囲気下500～800℃にて熱処理し粒子表面の酸化層を還元させた後、真空チャンバー内に導入し、酸化マグネシウムを蒸着することにより、卑金属粒子の表面に所望の厚みの酸化マグネシウムを被覆した金属粉末を作製することができる。また、他の方法として、ニッケル粒子の表面に酢酸

マグネシウムなどのマグネシウム含有有機化合物を塗布した後、200～500℃で熱処理して粒子表面に酸化マグネシウムを形成することもできる。

【0028】なお、ニッケル金属粒子と酸化マグネシウム層との密着性を高める上で、酸化マグネシウムを被覆する前に、ニッケル粉末を大気中260～300℃で熱処理してニッケル粒子の表面を酸化させ、ニッケルの酸化物層を形成させておくことが望ましい。

【0029】また、ニッケル粒子の表面を特定厚みの酸化マグネシウムで被覆するが、酸化マグネシウム被覆層中には金属マグネシウム、水酸化マグネシウムが含まれていてもよい。

【0030】さらに、前記酸化マグネシウム被覆層の厚みは10～100 nmであることが望ましい。この被覆厚みが100 nmより厚いと、導電性ペースト中の粒子同士の凝集が起こり易く、粒子の分散性が低下するために、ニッケル粒子を分散に必要な有機バインダの量が多くなり脱バインダ処理が困難となるとともに、酸化マグネシウムが単独で粒子として多数存在し、ニッケル粒子間の接続が悪くなるために内部電極層の抵抗率が高くなる。逆に、被覆厚みが10 nmより薄いと、マグネシウムのクラックを低減する効果や耐湿負荷特性を改善する効果が充分に発揮されず、また、粒子の核であるニッケル粒子が脱バインダ処理時に酸化されてクラックが発生する恐れがあるとともに、酸化されたニッケルが焼成後も酸化ニッケルとして残存し、内部電極層の抵抗値が増大してしまう。

【0031】また、ニッケル粒子の表面を被覆する酸化マグネシウムの含有率は、ニッケル粒子中、マグネシウム金属換算で0.05～1重量%であることが重要である。すなわち、酸化マグネシウムの含有量が金属換算で0.05重量%よりも少ないと、ニッケル粒子を完全に被覆できなくなり、逆に1重量%よりも多いと内部電極層の内部に酸化マグネシウムが多く残存し内部電極層の抵抗値が上昇してしまうためである。

【0032】なお、導電性ペーストには、セラミックグリーンシートの表面に塗布し、同時焼成する場合において、共材としてセラミックグリーンシートと同じ材質等の原料粉末を所定量添加しても良く、これによりグリーンシートとの密着性を向上するとともにセラミックスと

導体との焼成による収縮率および熱膨張係数を近似させることができる結果、内部電極層の界面や端部に発生するクラックやデラミネーションを防止することができる。

【0033】さらに、導電性ペーストには、ペースト化するための有機バインダや溶剤あるいは粒子の凝集や分散不良を防止するための分散剤等が種々含有されてもよい。

【0034】具体的な有機バインダ樹脂としては、セルロース系樹脂、ロジン系樹脂、ポリビニール系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アルキッド系樹脂、マレイン酸系樹脂、ポリアミド系樹脂、石油系樹脂等があり、該樹脂を単独もしくは複数で用いることができる。このうち、他の有機樹脂や溶媒との相溶性がよく、粒子の凝集を抑制し分散を向上するという観点から、セルロース系樹脂が望ましい。

【0035】また、分散剤は、一般にペーストの調合に用いられる任意の界面活性剤を用いることができるが、ペーストの安定化から高分子界面活性剤が望ましい。

【0036】さらに、溶媒は用いる有機バインダ樹脂と相溶するものであれば、特に限定するものでなく、例えば、エタノール、カルピトール、トルエン、酢酸エステル、キシレン等のアルコール類、炭化水素類、エステル類、エーテルアルコール類、ケトン類、塩化炭化水素類等が使用できる。さらに、所望量の有機添加物と溶媒の均一溶液を調製する際、必要に応じて助剤として界面活性剤、可塑剤、静電気防止剤、消泡剤、酸化防止剤、滑剤、硬化剤等を適宜用いることができる。

【0037】上述した金属粉末40～50重量%と、上記有機物成分50～60重量%とを混合し、3本ロール等により混練することにより、導電性ペーストが得られる。

【0038】そして、上述した誘電体シートの表面に、この導電性ペーストを内部電極層パターン状にスクリーン印刷法、グラビア印刷、オフセット印刷法等の周知の印刷方法により塗布する。その厚みは、コンデンサの小型、高信頼性化という点から2 μm以下、特には1 μm以下であることが望ましい。

【0039】そして、導電性ペーストが塗布された誘電体シートを複数枚積層圧着し、この積層成形体を大気中250～300℃または酸素分圧0.1～1 Paの低酸素雰囲気中500～800℃で脱バインダ処理した後、非酸化性雰囲気中1100～1200℃で2～3時間焼成する。さらに、所望により、酸素分圧が0.1～10⁻⁴ Pa程度の低酸素分圧下、900～1100℃で3～10時間再酸化処理を施すことにより還元された誘電体層が酸化されることにより、良好な絶縁特性を有する誘電体層となる。

【0040】最後に、得られた積層焼結体に対し、各端面に銀やインジウム・ガリウム等のペーストを塗布し、内部電極層と電氣的に接続された外部電極を形成して積層セラミックコンデンサを作製することができる。

【0041】

【実施例】（実施例）比表面積径として求めた値（BET値）で平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ のニッケル粉末を、窒素中、 500°C で30分間熱処理した後、大気中、 260°C で10分間熱処理しニッケル粒子表面を酸化させた。処理されたニッケル粒子を真空チャンバー内に導入してマグネシウム有機化合物を用いてNi粒子の表面に噴霧し、 400°C で熱処理することにより酸化マグネシウムで被覆されたニッケル粒子を得た。透過電子顕微鏡および結晶構造分析により観察した結果、卑金属粒子の表面部が $50\sim 100\text{nm}$ の酸化マグネシウムで被覆されていることを確認した。

【0042】得られた被覆金属粉末45重量%に対し、エチルセルロース5.5重量%と α -テルピネオール94.5重量%からなる有機ビヒクル55重量%とを3本ロールで混練して導電性ペーストを作製した。

【0043】一方、 BaTiO_3 97.5モル%と CaZrO_3 2.0モル%と MnO 0.5モル%とからなる組成物100モル%に対して、 Y_2O_3 を0.5モル%添加した組成のセラミックスラリーを、ポリエステルまたはポリプロピレン等の合成樹脂より成る帯状のキャリアフィルム上に、ドクターブレード法で成膜し、乾燥させた後、セラミックグリーンシートをキャリアフィルムから剥離し、厚み $10\mu\text{m}$ の帯状のセラミックグリーンシートとした後、セラミックグリーンシートを縦 200mm 、横 200mm のサイズに打ち抜いた。

【0044】得られたセラミックグリーンシートの一方主面に、スクリーン印刷装置を用いて、上記した導電性ペーストを内部電極層パターン状に印刷した。このペーストが塗布されたセラミックグリーンシートを複数枚積層し、積層成形体を得た。

【0045】次に、得られた積層成形体を大気中 300°C または 0.1Pa の酸素／窒素雰囲気中 500°C に加熱し、脱バインダ処理を行った後、 10^{-2}Pa の酸素／窒素雰囲気中、 1200°C で2時間焼成し、さらに、 10^{-2}Pa の酸素窒素雰囲気中にて 900°C で再酸化処理を行い、セラミック焼結体を得た。焼成後、得られたセラミック焼結体の各端面にインジウム・ガリウムペーストを塗布し、内部電極層と電氣的に接続された外部電極を形成した。

【0046】このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅 1.6mm 、長さ 3.2mm 、厚さ 1.0mm であり、内部電極層間に介在する誘電体セラミックス層の厚みは $8\mu\text{m}$ であった。また、誘電体セラミックス層の有効積層数は50層であり、一層当たりの対向内部電極層の面積は 2.1mm^2 であつ

た。

【0047】上述のようにして得られた積層セラミックコンデンサを、各試料100個ずつ樹脂で固めて研磨し、コンデンサの断面を倍率400倍の金属顕微鏡観察を行い、クラックの有無を検査した。クラックが生じた磁器の個数を表1に示した。また、微小部X線回折測定により誘電体層と内部電極層の界面の金属酸化物層の存在の有無および種類を確認した。さらに、走査電子顕微鏡（SEM）観察を行い、内部電極層および内部電極層界面の厚みを測定した。

【0048】また、300個についてJISC5102に基づいて温度 40°C 、相対湿度90～95%、定格電圧10Vで500時間保持した後の実体顕微鏡によるクラックの発生個数を表1に示した。

【0049】（比較例）比表面積径として求めた値（BET値）で平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ のニッケル粉末および比表面積径として求めた値（BET値）で平均粒径 $10\mu\text{m}$ のマグネシウム粉末を混合した粉末を用いて、内部電極層およびコンデンサを作製し、同様な評価を行った。

【0050】

【表1】

試料 No.	金属原料粉末			外観検査 (個/100個)	内部電 極層厚 み(μm)	金属酸化物層		静電容量 (μF)	絶縁抵 抗($\text{G}\Omega$)	内部電 極抵抗 (Ω)	湿中負荷 特性(個 /300個)
	材質	添加量 (重量%)	厚み (nm)			種類	厚み(μm)				
*1	MgO被覆	0.01	4	15	1.5	—	—	0.85	0.8	30	3
*2	MgO被覆	0.03	9	3	1.2	MgNiO_2	0.02	0.95	0.9	25	2
*3	MgO被覆	0.05	15	0	1.1	MgNiO_2	0.05	1.1	0.9	12	0
*4	MgO被覆	0.1	30	0	1.0	MgNiO_2	0.07	1.1	1.0	8	0
*5	MgO被覆	0.5	60	0	1.0	MgNiO_2	0.13	1.1	1.3	6	0
*6	MgO被覆	1	100	0	1.0	MgNiO_2	0.2	1.1	1.4	5	0
*7	MgO被覆	2	200	0	1.2	MgNiO_2	0.5	0.6	0.08	20	1
*8	無し	—	—	20	1.8	—	—	0.7	2.0	140	15
*9	MgO粉末	0.5	—	3	1.6	—	—	0.85	0.8	50	2

*は本発明の範囲外の試料を示す。

【0051】表1の結果から、酸化マグネシウムを被覆していない試料No. 8についてはコンデンサの脱パイ
ンダ処理や焼成によってクラックが多数発生した。ま

40

た、再酸化処理により内部電極層が酸化され内部電極層の抵抗値が高く、また湿中負荷特性が悪くなった。また、酸化マグネシウムの被覆量が0.05重量%より少ない試料No. 1、2でも金属酸化物層が形成されないか厚みが0.05 μm より薄く、再酸化処理により内部電極層が酸化され内部電極層の抵抗値が高く、また湿中負荷特性が悪くなった。さらに、金属酸化物層の厚みが0.2 μm を超える試料No. 7では、内部電極層の抵抗値が高く、コンデンサの静電容量が低下してしまっ

10

た。
【0052】また、MgO粉末を添加した試料No. 9では、 MgNiO_2 が生成したものの点状複合酸化物層を形成できなかった。そのため、湿中負荷特性が悪く、また内部電極層の抵抗値も増大してしまった。

【0053】これに対し、本発明の試料では焼成後のクラックの発生がなく、容量1.1 μF 以上、および絶縁抵抗0.9 $\text{G}\Omega$ 以上で、かつ湿中負荷特性の良好なものとなった。

【0054】

20 【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明によれば、内部電極層を形成するための導電性ペーストとしてニッケル粒子に特定量の酸化マグネシウムを被覆した粉末を用いることにより、焼成時のクラックやデラミネーションが防止できるとともに、内部電極層の誘電体層との界面にニッケルとマグネシウムとを含有する複合酸化物層を形成することができ、耐湿負荷特性を向上させることができる。また、再酸化処理によっても内部電極層が酸化されることなく、低抵抗な内部電極層を形成することができる。

30 【図面の簡単な説明】

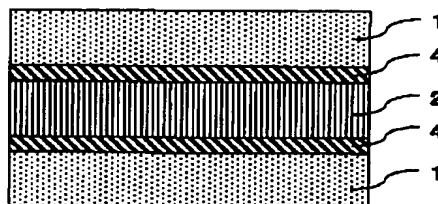
【図1】積層セラミックコンデンサの構造を説明するための概略斜視図である。

【図2】本発明の積層セラミックコンデンサの構造を説明するための要部拡大図である。

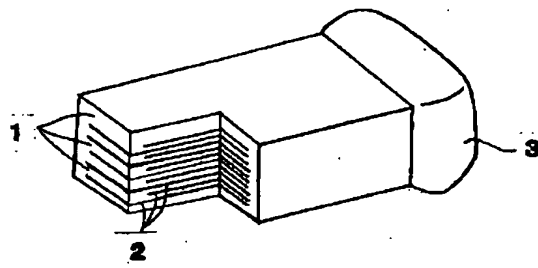
【符号の説明】

- 1 誘電体層
- 2 内部電極層
- 3 外部電極
- 4 金属酸化物層

【図2】



【図1】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A stacked type ceramic condenser which is a stacked type ceramic condenser which comes to arrange an internal electrode layer containing nickel between dielectric layers which have reducibility-proof more than two-layer at least, and is characterized by a metallic-oxide layer which contains nickel and magnesium of 0.05-0.2-micrometer thickness in an interface with said dielectric layer of said internal electrode layer existing while said internal electrode layer contains 0.05 - 1% of the weight of magnesium.

[Claim 2] a metallic oxide containing said nickel and magnesium -- MgNiO_2 it is -- a stacked type ceramic condenser according to claim 1 characterized by things.

[Claim 3] A manufacture method of a stacked type ceramic condenser characterized by providing the following. A process which prepares a conductive paste containing metal powder which comes to cover 0.05 - 1% of the weight of a magnesium oxide with metal conversion on a nickel particle front face A process which applies said conductive paste to a front face of a dielectric sheet which consists of dielectric materials which have reducibility-proof A process which carries out two or more sheet laminating of this dielectric sheet A process which calcinates this layered product in reducing atmosphere, and a process which forms an external electrode layer in an ends side of a sintered compact

[Claim 4] A manufacture method of a stacked type ceramic condenser according to claim 3 characterized by coat thickness of said magnesium oxide being 10-100nm.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to amelioration of the internal electrode layer of a stacked type ceramic condenser especially about a stacked type ceramic condenser and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, the laminating of a dielectric layer and the internal electrode layer is carried out by turns, and, as for a stacked type ceramic condenser, they consist of structure where the external electrode layer by which each internal electrode layer is respectively pinched by the dielectric layer, and is further formed in the both ends of this layered product, and each internal electrode layer were connected electrically.

[0003] If the demand of a lightweight miniaturization becomes severer and is in a capacitor to various electronic parts in recent years, in order to realize small and large capacity-ization more, making thin thickness of using dielectric materials with high specific inductive capacity, a dielectric layer, and an internal electrode layer, and advancing multilayering further etc. is performed.

[0004] Moreover, about the internal electrode layer, although the internal electrode layer which uses as a principal component low [resistivity] noble metals, such as Ag in which simultaneous baking with a dielectric layer is possible, and Pd, from the former is used, since electrode formation cost goes up remarkably with the increment in the number of laminatings, the multilayer capacitor which has the internal electrode layer which uses cheap base metal, such as nickel, as a principal component is put in practical use.

[0005] When using nickel etc. as an internal electrode layer, since nickel generally has low balanced oxygen tension, among atmospheric air, if it calcinates at an elevated temperature, an oxide will be formed, and it has the problem that conductivity falls. Therefore, baking must be performed by the non-oxidizing atmosphere to which base metal does not oxidize.

[0006] Generally, the manufacture method of the stacked type ceramic condenser which uses such nickel as an internal electrode layer is produced by forming an external electrode layer in the ends side of a sintered compact, after carrying out the laminating of two or more nonreducible dielectric sheets with which the conductive paste for internal electrode layers was applied to the front face alternately [two or more sheet] and sintering by the non-oxidizing atmosphere. In such a manufacture method, the internal electrode layer paste and dielectric materials which are used needed to choose the near thing of the heat shrink behavior in a baking process, otherwise had the problem that a crack and delamination occurred.

[0007] It is proposed that sintering temperature is raised, the heat shrink difference of a dielectric layer and an internal electrode layer is made small, and a crack can be reduced there by using for nickel powder the paste which carried out addition mixing of the magnesium dust in JP,6-290985,A. Moreover, in JP,10-172860,A, while being able to make a heat shrink difference with a dielectric small by using the paste which added the glass powder which turns into nickel powder from the oxide of barium,

magnesium, and silicon as an internal electrode layer, it is proposed that a moisture-proof load characteristic improves.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ which it is inadequate for improving a moisture-proof load characteristic although generating of a crack or delamination can be controlled, and is an insulating material in the paste of JP,10-172860,A. Since there was a possibility that it may be dotted with powder in an internal electrode layer, and the resistance of an internal electrode layer may increase, it was difficult to carry out lamination of the internal electrode layer. [of the paste of JP,6-290985,A] Moreover, when glass was added in the internal electrode layer, there was a problem that the dielectric characteristics of a capacitor deteriorated.

[0009] It is in offering the stacked type ceramic condenser which the object can improve a moisture-proof load characteristic by making this invention in view of the above-mentioned technical problem while preventing generating of a crack or delamination, and can carry out lamination of the internal electrode layer, and its manufacture method.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons by using for a front face nickel powder which covered a magnesium oxide as a conductive paste for forming an internal electrode layer, as a result of repeating examination to the above-mentioned technical problem While being able to raise baking initiation temperature of an internal electrode layer and being able to make small a heat shrink difference of a dielectric layer and an internal electrode layer By forming a metallic-oxide layer to which magnesium can be easily spread and contains nickel and magnesium in an interface with a dielectric layer of an internal electrode layer Since the moisture-proof load characteristic of a capacitor could be raised and magnesium spread and moved to an edge of an internal electrode layer, the knowledge of the ability to make thickness of an internal electrode layer thin was carried out.

[0011] That is, a stacked type ceramic condenser of this invention is characterized by a metallic-oxide layer containing nickel and magnesium of 0.05-0.2-micrometer thickness existing in an interface with said dielectric layer of this internal electrode layer while an internal electrode layer containing nickel is arranged between dielectric layers which have reducibility-proof more than two-layer at least and this internal electrode layer contains 0.05 - 1% of the weight of magnesium.

[0012] In addition, it is desirable for a metallic oxide containing said nickel and magnesium to be MgNiO_2 .

[0013] Moreover, a manufacture method of a stacked type ceramic condenser of this invention A process which prepares a conductive paste containing metal powder which comes to cover 0.05 - 1% of the weight of a magnesium oxide with metal conversion on a nickel particle front face, A process which applies said conductive paste to a front face of a dielectric sheet which consists of dielectric materials which have reducibility-proof, It is characterized by providing a process which carries out two or more sheet laminating of this dielectric sheet, a process which calcinates this layered product in reducing atmosphere, and a process which forms an external electrode layer in an ends side of a sintered compact.

[0014] In addition, as for coat thickness of said magnesium oxide, it is desirable that it is 10-100nm.

[0015]

[Function] According to this invention, by using the metal powder which covered the nickel particle front face with the magnesium oxide as main metal powder of the conductive paste which forms an internal electrode layer, nickel particles cannot contact directly and the reaction of nickel and magnesium can raise the sintering initiation temperature between nickel particles.

[0016] Moreover, the dispersibility of the magnesium under paste can spread and move to an internal electrode layer edge easily from a high thing, and the metallic-oxide layer which contains the specific nickel and the magnesium of thickness in an interface with a dielectric layer can be formed. While being able to prevent encroachment of the moisture inside an internal electrode layer by this multiple oxide layer and being able to improve a moisture-proof load characteristic, when reoxidating the capacitor after baking, the resistance of an internal electrode layer does not increase that an internal electrode

layer cannot oxidize easily.

[0017] Furthermore, since magnesium moves to the front-face side of an internal electrode layer, substantial thickness of an internal electrode layer can be made thin, and lamination of the internal electrode layer can be carried out. In addition, the metallic-oxide layer containing said nickel and magnesium makes the work which raises the insulation resistance of a dielectric layer.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The outline perspective diagram of the stacked type ceramic condenser of this invention is shown in drawing 1 . According to drawing 1 , the laminating of a dielectric layer 1 and the internal electrode layer 2 is carried out by turns, and the external electrode layer 3 is formed in the ends side of right and left of this layered product. And the internal electrode layer 2 has structure respectively connected with the external electrode layer 3 on either side electrically every other layer.

[0019] According to this invention, it is the big feature that the metallic-oxide layer 4 containing the nickel formed when the magnesium oxide in the nickel particle which constitutes an internal electrode layer by baking spreads and moved to an interface with the dielectric layer 1 of the internal electrode layer 2 to the edge side of an internal electrode layer, and magnesium exists as shown in the important section enlarged view of drawing 2 .

[0020] as this metallic-oxide layer 4 -- concrete -- MgNiO_2 , $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}$, and $\text{Mg}_4\text{NiO}(\text{OH})_9$ etc. -- although mentioned -- the point of chemical stability -- MgNiO_2 it is -- things are desirable.

[0021] Since an internal electrode layer cannot oxidize easily when carrying out reoxidation processing of the stacked type ceramic condenser after baking while being able to prevent encroachment of the moisture inside an internal electrode layer and being able to improve a moisture-proof load characteristic by existence of this metallic-oxide layer 4, the resistivity of an internal electrode layer does not increase.

[0022] Moreover, it is important for the thickness of this multiple oxide layer 4 that it is 0.05-0.2 micrometers.